



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 100 19 695 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 D 69/00**  
B 01 D 61/00  
B 01 D 71/00  
B 01 J 20/00

(21) Aktenzeichen: 100 19 695.0  
(22) Anmeldetag: 20. 4. 2000  
(43) Offenlegungstag: 25. 10. 2001

(71) Anmelder:  
Noack, Andreas, Dr., 63322 Rödermark, DE  
(74) Vertreter:  
Maiwald, W., Dipl.-Chem.Dr., Pat.-Anw., 80335 München

(72) Erfinder:  
gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) **Selbstreinigende Membranvorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen**  
(55) Es wird eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Trennung von Fluidgemischen beschrieben, die ein Membransystem aus einer wie eine Membran wirkenden Trennschicht und einem sorptiv wirkenden Körper zwischen zwei durch die Trennschicht voneinander getrennten Arbeitsbereichen umfaßt, wobei in mindestens einem der Arbeitsbereiche Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles von einem zum anderen Arbeitsbereich bezüglich wenigstens einer Komponente des Fluidgemisches vorhanden sind und die Trennschicht mit dem sorptiv wirkenden Körper in direktem Kontakt steht.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Membranvorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen, wie beispielsweise Gasgemischen, Flüssigkeitsgemischen und dergleichen, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist.

[0002] Die Trennung von Fluidgemischen in ihre Komponenten bzw. die Anreicherung einzelner Komponenten aus zum Teil komplex aufgebauten Fluidgemischen stellt ein wirtschaftlich bedeutendes Gebiet der Technik dar. Typische Aufgabenbereiche auf dem Gebiet der Fluidtrennung sind beispielsweise Reinigung und Dekontaminierung von Abgasen und Abwässern, Rückgewinnung von Lösemitteln und Lösemitteldämpfen, die Gewinnung von Wasserstoff oder anderen Wertstoffen aus Prozeßgasen chemisch-industrieller Prozesse oder auch die Trennung von Permanentgasgemischen aus natürlichen Vorkommen, wie beispielsweise die Gewinnung von Sauerstoff und Stickstoff aus Luft und dergleichen.

[0003] Neben üblichen Filtrationsverfahren ist im Stand der Technik auf die Auf trennung flüssiger, gasförmiger und dampfförmiger Fluidgemische an Membranen bekannt. Mittels Pertraktion werden flüssige Stoffgemische an Membranen aufgetrennt, wobei eine Komponente des Flüssigkeitsgemisches von der Membran zurückgehalten wird, während eine zweite Komponente des Gemisches durch die Membran hindurchtritt. Bei der Pertraktion wird das Permeat der Membranrückseite von einer flüssigen Phase aufgenommen und abgeführt.

[0004] Die Trennung von Permanentgasgemischen erfolgt analog mittels Gaspermeation an Membranen. Bei der sogenannten Pervaporation wird ein flüssiges Fluidgemisch mit einer Membran kontaktiert, und das Permeat auf der Rückseite der Membran im Vakuum verdampft.

[0005] Allgemein sind für die Trennung von Fluidgemischen an Membranen verschiedenste Mechanismen bekannt. In allen Fällen sind Konzentrationsgradienten beiderseits der Membran für die Permeation einzelner Stoffe die entscheidende Triebkraft, wohingegen die Stoffeigenschaften, insbesondere die Porengröße, der Membran für die Selektivität des Stoffdurchtritts verantwortlich zeichnen. Die Stofftrennung an der Membran erfolgt beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Molekülmassen der Komponenten bei Knudsen diffusion, aufgrund eines Molekularsiebeffektes bei Vorliegen maßgeschneideter Poren, aufgrund von partieller Kondensation einzelner Komponenten im Poresystem bei der Membran, aufgrund selektiver Adsorption sowie diverser weiterer Trennmechanismen.

[0006] Die Membran selbst stellt eine Barriere für den makroskopischen Stoffstrom dar, die vor allem dadurch charakterisiert ist, daß ihre Ausdehnung in Transportrichtung klein ist gegenüber der Ausdehnung senkrecht zur Transportrichtung. Die häufigsten Membranmaterialien sind Polymere, doch werden auch Membranen aus Keramik, Metall, Glas und Kohlenstoff eingesetzt. Im allgemeinen muß für jedes Trennproblem, das mit Membranen gelöst werden soll, eine geeignete Membran ausgewählt werden. Die meisten Membrantrennverfahren des Standes der Technik verwenden möglichst dünne Membranen, um bei konstanter Membranfläche einen möglichst hohen Durchsatz an Permeat zu erzielen. Die für die Permeation notwendige Triebkraft in Form eines Konzentrationsgradienten durch den Membranquerschnitt wird bei den Verfahren des Standes der Technik meist dadurch generiert und aufrechterhalten, daß entweder retentatseitig das Gemisch mit hohem Druck auf die Membran gepreßt wird (meist bei Trennungen in kondensierter Phase), oder daß permeatseitig ein starker Unterdruck appliziert wird (meist bei Gastrennverfahren und Per-

vaporation), wodurch das Permeat kontinuierlich abgesaugt wird. Die Anwendung der entsprechenden hohen Druckbelastungen auf die Membran hat den Nachteil, daß an die mechanische Stabilität der verwendeten Membran hohe Anforderungen gestellt werden.

[0007] Ein weiterer Nachteil herkömmlicher Membranen ist deren Empfindlichkeit gegenüber oberflächlichen Verunreinigungen, wie beispielsweise Staub, Bakterienbefall und dergleichen. Insbesondere nachteilig ist die bei nahezu allen Membrantrennverfahren auftretende sogenannte Membrangiftung, d. h. die Belegung der Membran mit stark adsorbierenden oder festhaftenden Stoffen, welche die Funktionsfähigkeit der Membran stark herabsetzen und oft irreversibel beeinträchtigen.

[0008] Ferner neigen konventionelle Membransysteme, deren Stofftrennung anhand von adsorbierenden Mechanismen oder Porenkondensation erfolgt, häufig zum schnellen Leistungsabfall infolge der Anreicherung von schwer desorbierbaren Spezies. Im Gegensatz zu konventionellen Polymermembranen, die in erster Linie aufgrund einer mechanischen Siebfunktion gasförmige Stoffe trennen und die ausgehend von ihrer Hochdruckseite durch abgeschiedene Stoffe blockiert bzw. vergiftet werden können, werden die vorhergenannten Membranen durch die Anreicherung von schwer desorbierbaren Stoffen auf der Niederdruckseite der Membran blockiert, die verhindern, daß das Permeat abströmen kann.

[0009] Zur Umgehung dieser Probleme wird bei den bekannten Membrantrennverfahren in der Regel ein Aktivkohlefilter vorgeschaltet, dessen Aufgabe es ist, stark adsorbierende Membrangifte bereits vor der Membran abzufangen. Diese Lösung ist einerseits kostenintensiv, andererseits apparativ aufwendig, da die sich schnell erschöpfenden Filter regelmäßig ausgetauscht oder gereinigt werden müssen.

[0010] Darüberhinaus senkt selbst die gewöhnliche Luftfeuchtigkeit die Leistungsfähigkeit von Hochleistungsmembranen (z. B. adsorptive Kohlenstoffmembranen) ab, wofür es zur Zeit keine ausreichende technische Lösung gibt, was deren kommerziellem Einsatz im Wege steht.

[0011] Angesichts dieser Nachteile des Standes der Technik besteht ein Bedarf an Membrantrennvorrichtungen, die gleichermaßen unempfindlich gegenüber mechanischen Beanspruchungen und Verschmutzung sind, über Selbstreinigungsmechanismen verfügen und dabei gute Selektivität bei hoher Permeateleistung ermöglichen.

[0012] Demgegenüber ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Membranvorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

[0013] Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Membranvorrichtungen zur Verfügung zu stellen, welche gute Selektivitäten bei hohem Permeatfluß ermöglichen, wobei gleichzeitig geringe Empfindlichkeit gegenüber Vergiftung und Verschmutzungen der Membran gegeben ist.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur einfachen Entgiftung kontinuierlich betriebener Trennmembranen.

[0015] Die genannten Aufgaben werden erfundungsgemäß gelöst durch eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Trennung von Fluidgemischen, umfassend ein Membransystem aus einer wie eine Membran wirkenden Trennschicht und einem sorptiv wirkenden Körper zwischen zwei durch die Trennschicht voneinander getrennten Arbeitsbereichen, wobei in mindestens einem der Arbeitsbereiche Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles von einem zum anderen Arbeitsbereich bezüglich wenigstens einer Komponente des Fluidgemisches vorhanden sind und die Trennschicht mit dem sorptiv wirkenden Körper in direktem Kontakt

steht.

[0015] Die verfahrensbezogene Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Entgiftung einer kontinuierlich betriebenen Fluid-Trennmembran gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Membran auf ihrer Permeatseite mit einem porösen, sorptiv wirkenden Körper kontaktiert wird, der eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m<sup>2</sup>/g aufweist.

[0016] Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich durch Kombination mit den Merkmalen der jeweiligen abhängigen Unteransprüche.

[0017] Die Grundidee der vorliegenden Erfindung liegen insbesondere darin, a) den Abtransport schwer desorbierbarer Spezies von der Trennschicht zu beschleunigen, b) die Desorption dieser Spezies zu fördern und c) jene Spezies aus dem Makro- und Mesoporesystem, das für die Permeation und Desorption wesentlich ist, zu entfernen und damit die Membran unempfindlich gegen z. B. hochsiedende Stoffe zu machen.

[0018] Kernstück der vorliegenden Erfindung ist ein Membransystem, bestehend aus einem sorptiv wirkenden Körper und einer wie eine Membran wirkenden Trennschicht, die in direktem Kontakt mit dem Körper steht, bzw. auf diesen aufgebracht ist.

[0019] Der sorptiv wirkende Körper besitzt mehrere Funktionen. Zum einen wirkt er als Träger für die Trennschicht, welcher er ausreichende mechanische Stabilität verleiht, zu anderen bewirkt der Körper durch seine Sorptions-eigenschaften, daß die Trennschicht während des Betriebs der Fluidtrennvorrichtung von Membrangiften befreit wird, die der Körper von der Trennschicht abführt und in seinem Poresystem aufnimmt und speichert.

[0020] Unter der Bezeichnung "sorptiv wirkend" werden im folgenden sowohl Adsorption als auch Absorption und alle denkbaren Spielarten davon wie Chemiesorption, Physisorption etc. zusammengefaßt.

[0021] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Membrangifte, also Stoffe, die auf Membranen so stark sorbiert bzw. festgehalten werden, daß sie die Membranoberfläche blockieren und inaktivieren, während des Betriebs der Trennvorrichtung kontinuierlich dadurch entfernt werden können, daß die Membran auf einen sorptiv wirkenden Trägerkörper aufgebracht wird.

[0022] Der Trägerkörper bewirkt ferner, daß Substanzen, die die Membran verunreinigen und verstopfen können, vermutlich über einen Oberflächenflußmechanismus von der Membrantrennschicht in den Trägerkörper abfließen und in seinem Mikroporesystem langfristig gespeichert werden. Es konnte beobachtet werden, daß selbst stark adsorbierte, fest auf der Membran haftende Stoffe kontinuierlich in den Trägerkörper abwandern, und die Trennschicht auf diese Weise permanent frei von Membrangiften bleibt.

[0023] Indem man die Membran in Kontakt mit einem sorptiven Körper hoher Porosität und hoher innerer Oberfläche bringt, können die auf der inneren Oberfläche des sorptiven Körpers zwar grundsätzlich mobilen, aber schwer desorbierbaren Substanzen von der Membran selbst schnell abfließen. Hierdurch wird verhindert, daß sich jene Spezies als eine Art Kondensationsfilm auf der Oberfläche vereinigen, der dann einen deutlich geringeren Dampfdruck aufweist, als die individuellen Spezies (vergleiche Kelvin-Gleichung). Weiterhin vergrößert die große innere Oberfläche des sorptiven Körpers die effektive Austauschfläche zwischen Adsorbat und Fluidphase und beschleunigt damit die effektive Desorptionsgeschwindigkeit auch jener schwer desorbierbaren Spezies.

[0024] Die Triebkraft für das Abwandern der Membrangifte in den porösen Körper hat sowohl thermodynamische, wie auch kinetische Gründe. Thermodynamisch gesehen ist

die Adsorptionsenthalpie im Mikroporesystem des Trägerkörpers höher als auf der Oberfläche bzw. in den Poren der Membran. Dies hängt vor allem mit den käfigartigen Poren im Träger zusammen, der stärkere Adsorption erlaubt als die

5 Schlitzporen in der Trennschicht. Kinetisch begünstigt ist die Abwanderung von Membrangiften in den Trägerkörper, da die kollektive oberflächliche Adsorbatströmung in Richtung des geringeren Konzentrationsgradienten, wie auch die Gasströmung hinter der Membran, selbst oberflächlich stark 10 adsorbierte Moleküle an die Desorptionskante treibt.

[0025] Ganz besonders vorteilhaft ist die Wirkung des sorptiven Körpers, wenn schwer desorbierbare hydrophobe Spezies und kondensierte Wassermoleküle parallel auftreten. Ein kondensierter Wasserfilm, der sich oftmals 15 aufgrund des Temperaturgefälles hin zur Desorptionsseite bildet, verhindert bei konventionellen adsorptiven Membranen das Abfließen von organischem Permeat, was zur unmittelbaren Verstopfung der Membran führen kann. Der sorptive Körper ermöglicht dagegen das Abfließen beider Spezies 20 und gewährleistet damit eine hohe Leistungsfähigkeit der aktiven Trennschicht.

[0026] Der sorptiv wirkende Körper in erfundungsgemäß Vorrichtungen ist so dimensioniert, daß er sorbierte Fluidkomponenten, insbesondere Membrangifte, in ausreichender Menge speichern kann. Prinzipiell gilt hierbei, daß die entgiftende Wirkung um so schneller und dauerhafter ist, je höher die innere Oberfläche des Trägerkörpers ist. Der sorptive Trägerkörper weist daher bevorzugt eine hohe BET-Oberfläche bei möglichst großer Masse auf. Der Fachmann wird daher je nach zu bewerkstellender Fluidtrennung und den gegebenen Maximalabmessungen für die Trennvorrichtung einen Trägerkörper von geeigneter Größe und Beschaffenheit auswählen.

[0027] Geeignete sorptiv wirkende Materialien zur Verwendung als Trägerkörper in erfundungsgemäß Vorrichtungen sind Kohlenstoff, insbesondere Aktivkohle, keramische Materialien wie Siliziumoxide, Kieselgele, Aluminiumoxide, Aluminosilikate, Zeolithe, Titanoxide, Zirkonoxide, Borsilikate, poröses Glas, Perowskite, Bornitrid und 40 Mischungen dieser.

[0028] Die Trägerkörper können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Formpressverfahren, Extrusion und dergleichen.

[0029] In bevorzugten Ausführungsformen weisen die Trägerkörper im Inneren mindestens einen Abstromkanal zur Abführung von Permeat auf. Günstigerweise beträgt dabei die sogenannte Überstromlänge, d. h. der Abstand von der Trennschicht zum Abstromkanal zwischen 3 und 500 mm, bevorzugt zwischen 5 und 200 mm und besonders 50 bevorzugt durchschnittlich etwa 80 mm.

[0030] Der Trägerkörper kann mit beliebigen Membranen oder wie Membranen wirkenden Trennschichten ausgestattet sein. Trennschichten für erfundungsgemäß Vorrichtungen können aus polymeren Materialien bestehen, wie beispielsweise Cellulose und Cellulosederivaten (Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat), Polyamide, Polyharnstoff, Polyfuran, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polysulfone, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Ethylvinylalkohol, Polydimethylsiloxan, 55 Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Poly(ethylene terephthalat), Polyimid, Polycaprolactam sowie Copolymerisate aus unterschiedlichen Polymeren.

[0031] Weitere Trennschichtmaterialien in erfundungsgemäß Vorrichtungen umfassen keramische Materialien wie 60 z. B. Kohlenstoff, insbesondere Aktivkohle, Ruß, aktivierter Ruß, CVD-abgeschiedene Aktivkohle, verpreßte und aufgewachsene Kohlenstoff Nanotubes (ein- und mehrwandig), keramische Materialien wie Siliziumoxide, Kieselgele, Alu-

miniumoxide, Aluminosilikate, Zeolithe, Titanoxide, Zirkonoxide, Borsilikate, Bornitrid, poröses Glas, Perowskite und Mischungen dieser.

[0032] Membranen aus CVD-Kohlenstoff lassen sich nach bekannten Verfahren auf einfache Weise herstellen. Hierzu wird der Trägerkörper mit Kohlenwasserstoff-abspaltenden Verbindungen bei hohen Temperaturen behandelt. Als Kohlenwasserstoff-abspaltende Verbindungen kommen nahezu alle bekannten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ausreichender Flüchtigkeit in Frage. Beispiele hierfür sind Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, lineare und verzweigte Alkane, Alkene und Alkine mit Kohlenstoffzahlen von C<sub>1-20</sub>, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin etc., ein- und mehrfach alkyl-, alkenyl- und alkinylsubstituierte Aromaten wie z. B. Toluol, Xylool, Cresol, Styrol etc. und dergleichen.

[0033] Zur gleichmäßigeren Verteilung der abgeschiedenen Aktivkohlemembran können während der Abscheidung der Membran die Zersetzungsgase mittels eines kontinuierlichen Vakuums an die Oberfläche des Trägerkörpers gesaugt werden. Auf diese Weise wird ein im wesentlichen homogenes Porengefüge mit verbesserter mechanischer Stabilität der Kohlenstoffmembran erhalten.

[0034] Erfindungsgemäß bevorzugt ist insbesondere die Verwendung poröser Trennschichten mit adsorbierenden Eigenschaften. Eine homogene Porenverteilung in der Trennschicht ist weiterhin vorteilhaft. Die Poredurchmesser betragen im wesentlichen bis zu 20 Å, bevorzugt bis zu 15 Å, und besonders bevorzugt bis zu 7 Å. Für die Wasserstoffabtrennung kann es u. U. sogar sinnvoll sein, Porengrößen unterhalb 5 Å zu verwenden.

[0035] Auch elektrisch leitfähige Trennschichtmaterialien sind vorteilhaft verwendbar, da diese durch Anlegen von elektrischem Strom einfach gereinigt, bzw. desinfiziert werden können, beispielsweise bei Bakterienbewuchs in wässrigen Fluidtrennungen.

[0036] Der sorptiv wirkende Trägerkörper der Trennschicht kann prinzipiell aus dem identischen Material wie die Membran selbst sein, oder auch aus unterschiedlichem Material wie die Trennschicht. Im letzteren Fall erhält man asymmetrische Membransysteme, die erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von Zeolith- oder Kohlenstoffmembranen auf Kieselgeler oder Aluminiumoxidkörnern.

[0037] In erfindungsgemäßen Vorrichtungen verwendbare Membransysteme aus Trennschicht und sorptiv wirkendem Körper weisen BET-Oberflächen zwischen 50 m<sup>2</sup>/g und 4000 m<sup>2</sup>/g auf, bevorzugt zwischen 250 und 1500 m<sup>2</sup>/g.

[0038] Die Trennschicht wird in erfindungsgemäßen Membranvorrichtungen zwischen zwei voneinander getrennten Arbeitsbereichen so plaziert, daß ein Stoffdurchtritt mindest einer Komponente aus dem Fluidgemisch durch die Membran hindurch von einem Arbeitsbereich in den anderen ermöglicht wird. Parallel hierzu werden auf der Trennschicht haftende Membrangifte wie oben ausgeführt in das Poresystem des Trägerkörpers geleitet. Während die aus dem Fluidgemisch abzutrennenden Permeate im kontinuierlichen Betrieb der Vorrichtung rasch wieder aus dem Trägerkörper abgeführt werden, adsorbieren die Membrangifte im Trägerkörper stärker und sammeln sich dort sukzessive an. Die Permeate werden kontinuierlich durch erfindungsgemäß vorhandene Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles bezüglich der Permeatkomponenten von einem zum anderen Arbeitsbereich abgeführt.

[0039] Bevorzugt ist ferner, daß der Sorptionskörper auf der Permeatseite der Trennschicht liegt. In einer alternativen Ausführungsform umfassen die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles geeignete Kühlvorrichtungen auf

der Permeatseite der Trennschicht, welche ein kontinuierliches Ausfrieren/Auskondensieren des Permeats gewährleistet.

[0040] Diese Anordnung ist insbesondere geeignet für fluide Gasmischungen, bei welchen zumindest die Permeatkomponente, d. h. die Komponente, welche durch die Membran hindurchtritt, relativ leicht kondensierbar ist. Durch entsprechende Kühlvorrichtungen auf der Permeatseite der Membran, insbesondere durch aktive Kühlung des sorptiven Trägerkörpers, wird so eine kontinuierliche Kondensation des Permeats gewährleistet. Hierdurch wird der Permeatfluß permanent aufrechterhalten. Geeignete Kühlvorrichtungen umfassen beispielsweise Kryostate, Kühlbäder, Kondensationskühlvorrichtungen und dergleichen. Das kondensierte Permeat wird kontinuierlich oder diskontinuierlich aus dem zweiten Arbeitsbereich abgeführt. Diese bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membranvorrichtung mit permeatseitiger Kühlung hat ferner den Vorteil, daß die Selektivität der Fluidtrennung an der Membran generell mit sinkender Temperatur zunimmt. So ist es möglich, durch direkte permeatseitige Kühlung der Trennschicht die Selektivität der Fluidtrennung massiv zu erhöhen.

[0041] Die partielle Kondensation der Permeatkomponente bereits im Poresystem der Membran und des Trägerkörpers führt bei Porenkondensationsmembranen zudem zu einer weiteren Selektivitätsverbesserung, da die kondensierte Phase des Permeats die Poren für weitere Gaskomponenten verschließt, andererseits zu einem schnelleren Fluß des kondensierten Permeats in den zweiten Arbeitsbereich führt, da kondensierte Phasen in Poresystemen deutlich geringere Transportwiderstände aufweisen als beispielsweise Gase.

[0042] Generell läßt sich sagen, daß die Modellierung der Temperatur die Leistungsfähigkeit der Membran bedeutend steigern kann. Auch kann es nützlich sein, die Temperatur im Desorptionsbereich zu steigern, wenn das Permeat gasförmig gewonnen werden soll.

[0043] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfaßt Einrichtungen zur kontinuierlichen Beheizung des Membransystems auf der Permeatseite. Die Beheizung des Trägerkörpers ermöglicht beispielsweise bei Flüssiggemischtrennungen die Verdampfung des Permeats in den zweiten Arbeitsbereich, welches nachfolgend in Dampf bzw. Gas abgeführt wird. Hierdurch wird ein permanentes Konzentrationsgefälle vom ersten zum zweiten Arbeitsbereich erzeugt und aufrechterhalten. Dieses Trennverfahren, welches der Pervaporation ähnlich ist, jedoch prinzipiell ohne permeatseitiges Vakuum bzw. Unterdruck auskommt, ermöglicht die kostengünstige und wirtschaftliche Trennung flüssiger Gemische.

[0044] Auch zur Trennung von Gasgemischen kann durch Beheizung des Trägerkörpers die nötige Desorptionsenergie zur Desorption der Permeate auf einfache und kostengünstige Weise bereitgestellt werden.

[0045] Die Beheizung der Permeatseite der Membran kann auf verschiedene Weise erfolgen. Geeignet ist beispielsweise die Überleitung von heißen Inertgasen über die permeatseitige Membranoberfläche bzw. die Durchleitung heißer Inertgase durch entsprechende Bohrungen im Stützkörper hinter der Trennschicht, die direkte Beheizung des Membranstützkörpers durch Einbringung elektrischer Heizelemente, die Bestrahlung mit Infrarot, sowie direkte elektrische Widerstandsbeheizung elektrisch leitfähiger Membranstützkörper.

[0046] Besonders bevorzugt ist die Einbringung von elektrischen Heizelementen in entsprechende Bohrungen innerhalb des Trägerkörpers.

[0047] Zusätzlich oder alternativ zu Kühl- und Heizvor-

richtungen auf der Permeatseite erfundungsgemäßer Membranvorrichtungen ist auch die Anlegung von Unterdruck auf der Permeatseite zur Erzeugung oder Verstärkung eines Konzentrationsgradienten vorteilhaft anwendbar. Insbesondere bei Gasgemischtrennungen ist die retentatseitige (erster Arbeitsbereich) Anwendung von Überdruck in erfundungsgemäßen Membranvorrichtungen geeignet zur Erzeugung eines den Permeatfluß steigernden Konzentrationsgefälles. Auch die Kombination von Überdruck auf der Retentatseite und Unterdruck auf der Permeatseite der Membran, gegebenenfalls in Kombination mit Heiz- oder Kühlvorrichtungen auf der Permeatseite ist in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vorteilhaft einsetzbar.

[0048] Zur Auf trennung ionischer bzw. elektrisch leitfähiger Fluidgemische ist die Anlegung eines elektrischen Potentialgradienten an der Trennschicht besonders vorteilhaft, um einen Konzentrationsgradienten zu erzeugen. Hierzu kann durch entsprechende Anordnung von Elektroden in beiden Arbeitsbereichen die Membranvorrichtung ein elektrischer Potentialgradient erzeugt werden, das mittels geeigneter Steuervorrichtungen regelbar ist, so daß sowohl der Permeatfluß, als auch die Selektivität der Membran entsprechend gesteuert werden kann.

[0049] In bevorzugten Ausführungsformen besteht die Trennschicht und/oder der Trägerkörper selbst aus elektrisch leitfähigem Material, so daß das Membransystem selbst als Elektrode genutzt werden kann.

[0050] Sobald die Aufnahmekapazität des Trägerkörpers für Membrangifte erschöpft ist, wird dieser thermisch regeneriert. Hierzu wird er so stark erhitzt, daß auch die stark adsorbierten Membrangifte desorbieren und abgeführt werden können. Besonders bevorzugte erfundungsgemäße Ausführungsformen umfassen dafür geeignete Vorrichtungen, die eine diskontinuierliche Beheizung des Trägerkörpers zur Entfernung der sorbierten Membrangifte ermöglichen. Diese Vorrichtungen können im Membransystem integriert sein, können aber auch außerhalb liegen, beispielsweise darunter, daß die gesamte Vorrichtung unter Unterdruckbedingungen auf geeignete Weise stark erhitzt wird.

[0051] Die zum Zwecke der thermischen Regeneration verwendete Temperatur liegt je nach Art der akkumulierten Membrangifte und der Sorptionsfähigkeit des Trägerkörpers zwischen 30 und 300°C. In Einzelfällen (nichtoxidative Bedingungen) kann auch auf höhere Temperaturen von bis zu 500°C oder mehr aufgeheizt werden.

[0052] Die Betriebstemperatur erfundungsgemäßer Vorrichtungen liegt im allgemeinen unterhalb der Regenerationstemperatur, kann in Einzelfällen wie z. B. bei Lufttrennungen an Perowskitmembranen jedoch bis zu 800°C und darüber hinaus betragen.

[0053] Zur Charakterisierung erfundungsgemäßer Vorrichtungen mit sorptivem Körper und Trennmembran bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften dienen Meßwerte der Beladung des Systems mit üblichen Testadsorbentien wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Iod.

[0054] Erfundungsgemäße Vorrichtungen erreichen je nach Materialkombination Tetrachlorkohlenstoffbeladungen zwischen 20 und 90 Gew.-%, Benzolbeladungen bei Auftragung von 3,2 g/m<sup>2</sup> von mindestens 10 Gew.-%, sowie Iodzahlen von mindestens 75 mg/g.

[0055] Die äußere Form erfundungsgemäß verwendbarer Membransysteme wird vorzugsweise so gewählt, daß sich auf kleinem Raum eine möglichst große äußere Oberfläche ergibt.

[0056] Beispielsweise kann der sorptiv wirkende Trägerkörper aus einem massiven Blockelement gefertigt werden, das an den Außenseiten membranisierte Lamellenstrukturen aufweist.

[0057] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform einer erfundungsgemäßen Vorrichtung ist in Fig. 1 wiedergegeben:

[0058] Hier ist ein Trägerkörper mit verzweigter, wurzelartiger Struktur im Querschnitt dargestellt. Der Trägerkörper dieses Ausführungsbeispiels besteht wahlweise aus Aktivkohle mit oberflächlicher CVD-Aktivkohlemembran oder mit Zeolithmembran.

[0059] Der poröse Trägerkörper (schwarz dargestellt) ist 10 um einen zentralen Abströmkanal 1 mit rotationssymmetrisch angeordneten Ausläufern 2 ausgebildet, die ihrerseits wiederum mehrfach weiterverzweigt sind. Die Verzweigungen dritter Ordnung 4 sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur teilweise dargestellt. Nicht dargestellt ist die 15 oberflächliche Membran auf der gesamten äußeren Oberfläche des Bauteils.

[0060] Insgesamt ergibt sich so ein zylinderförmiges Membranelement mit extrem großer Oberfläche bei kleinen Bauteilabmessungen. Von außen durch die Membran treten 20 Stoffe wandern im Poresystem des "Geästs" bis zum Abströmkanal 1, in welchen sie desorbieren und abgeführt werden.

[0061] Mittels der Kohlenstoff-Wurzelformvorrichtung gemäß Fig. 1 konnten bei Sauerstoff/Stickstofftrennungen 25 bereits bei Raumtemperatur Sauerstoffpermeate mit bis zu 80 Gew.-% O<sub>2</sub>-Gehalt erhalten werden. Das Zeolith-Perowskitsystem gemäß Fig. 1 ergab Sauerstoffpermeate bei ca. 800°C Betriebstemperatur von bis zu 99 Gew.-% O<sub>2</sub>-Gehalt.

[0062] Die Abführung von Retentat aus dem ersten Arbeitsbereich nach einer gewissen Kontaktzeit und des Permeats aus dem zweiten Arbeitsbereich muß auf voneinander getrennten Wegen erfolgen. Zur weiteren Erhöhung des An- 30 bzw. Abreicherungsgrades können die Fluidgemische in

35 Kontakt mit weiteren erfundungsgemäßen Vorrichtungen gebracht werden, im Sinne einer Reihenschaltung der Membranen. Hierbei kann z. B. das bereits gewonnene Retentat als Kreislaufgas zur Abführung weiteren Retentats im ersten Arbeitsbereich einer nachgeschalteten und/oder parallel ge-

40 schalteten Membranvorrichtung verwendet werden, indem es beispielsweise im Kreislauf geführt wird. Ebenso kann das aus dem zweiten Arbeitsbereich gewonnenes Permeat zur Abführung desorbiert werden. Das aus dem zweiten Arbeitsbereich einer nachgeschalteten und/oder parallel ge-

45 schalteten Membranvorrichtung verwendet werden. Auch die parallele Fluidstromführung auf eine Vielzahl von erfundungsgemäßen Vorrichtungen mit zwischengeschalteten Kühlvorrichtungen ist erfundungsgemäß vorgesehen.

[0063] Durch Parallel- und/oder Reihenschaltung mehrerer 50 erfundungsgemäßer Vorrichtungen lassen sich so hochreine Permeate bzw. Retentate aus Fluidmischungen in kondensierter und nichtkondensierter Phase gewinnen.

[0064] Für Sauerstoff-Stickstofftrennungen kann eine erfundungsgemäße Vorrichtung vorteilhaft mit einer nachgeschalteten Pressure-Swing-Adsorptionsanlagen mit Zeolithmembran (Zeolith-PSA-Technologie) betrieben werden, um 55 besonders hoch angereicherte Permeate bereits bei geringen Temperaturen zu erhalten. Auch die Nachschaltung einer Perowskitmembranvorrichtung kann zur weiteren Anreicherung von Sauerstoff bei derartigen Trennungen vorgesehen werden.

[0065] Die Vorrichtung und das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann für eine Vielzahl von Trennaufgaben angewendet werden, etwa die Trennung von Permanentgasen, wie zum Beispiel die Trennung von Luft in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, die Anreicherung von O<sub>2</sub> aus Luft, die Anreicherung oder Abtrennung von Wasserstoff aus industriellen Prozeßgasen, die Anreicherung oder Abtrennung von D<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Gemis-

schen ( $D_2$  permeiert), die Abtrennung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen aus Zu- oder Abluft (Luftreinigung), und dergleichen.

[0066] Ebenso ist die Trocknung von Gasen und/oder Gasgemischen erfindungsgemäß möglich, wobei  $H_2O$  als Permeat erhalten wird. 5

[0067] Auch die Trennung von Gas/Dampf-Gemischen oder Flüssigmischungen ist mittels der Erfindung möglich. [0068] Ferner kann die Erfindung zur Trennung von Edelgasen, zur Isotopen trennung von fluiden Isotopen enthaltenen Mischungen, zur Isomerentrennung, zur Trocknung von Druckluft, sowie zur Gewinnung und/oder Anreicherung von  $N_2$  genutzt werden. 10

[0069] Auch die Verwendung der Erfindung als Vorstufe in Verbindung mit einem herkömmlichen Druckwechsel-Adsorptionsverfahren, beispielsweise an Zeolithen, zur Sauerstoffgewinnung ist erfindungsgemäß vorgesehen. 15

[0070] Erfindungsgemäße Vorrichtungen einer Kohlenstoff-Molekularsiebmembran erlauben die Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen, wobei der Sauerstoff im Permeat angereichert wird, die Abtrennung von  $CO_2$  aus Erdgas, wobei  $CO_2$  als Permeat angereichert wird, die Abtrennung von HCl aus HCl/H<sub>2</sub>-Gemischen (HCl permeiert), die Abtrennung von Coffein/Teein aus  $CO_2$ , wobei das Cofein als Permeat erhalten wird, die Entfernung von  $NO_x$  und/oder VOC aus Zu- oder Abluft, die Abtrennung von  $CS_2$  (als Permeat) aus Abluft, oder auch die Reinigung von  $CO_2$  von Geruchs- und Geschmacksstoffen. 20

[0071] Insbesondere vorteilhaft ist es, daß erfindungsgemäße Membranen während des Betriebszeitraums typischerweise zwischen 2 und 10 Gew.-% hochsiedende Substanzen ( $T > 80^\circ C$ ) aufnehmen können, ohne signifikant an Leistung zu verlieren, wogegen konventionelle Membransysteme dagegen bei vergleichbarer Gewichtsaufnahme einen Leistungsabfall von über 50% aufweisen. 30

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Trennung von Fluidgemischen, umfassend ein Membransystem aus einer wie eine Membran wirkenden Trennschicht und einem sorptiv wirkenden Körper zwischen zwei durch die Trennschicht voneinander getrennten Arbeitsbereichen, wobei in mindestens einem der Arbeitsbereiche Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles von einem zum anderen Arbeitsbereich bezüglich wenigstens einer Komponente des Fluidgemisches vorhanden sind und die Trennschicht mit dem sorptiv wirkenden Körper in direktem Kontakt steht. 40

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper porös ist und adsorptive, chemisorptive und/oder absorptive Eigenschaften aufweist. 50

3. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper so dimensioniert ist, daß er sorbierte Fluidkomponenten bis zur Desorption zwischenspeichern kann. 55

4. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren des sorptiv wirkenden Körpers mindestens ein Abströmkanal zur Abführung von Permeat vorgesehen ist. 60

5. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand von der Trennschicht zum Abströmkanal zwischen 3 und 500 mm, bevorzugt zwischen 5 und 200 mm und besonders bevorzugt durchschnittlich etwa 80 mm beträgt. 65

6. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprü- 70

che, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles eine Kühlvorrichtung umfassen.

7. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles eine Heizvorrichtung umfassen.

8. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles eine Vorrichtung zur Erzeugung von Unterdruck oder Überdruck in einem der Arbeitsbereiche umfassen.

9. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles eine Vorrichtung zur Erzeugung von Unterdruck in einem Arbeitsbereich und zur Erzeugung von Überdruck im anderen Arbeitsbereich umfassen.

10. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Erzeugung eines Konzentrationsgefälles eine Vorrichtung zur Erzeugung eines elektrischen Potentialgradienten an der Trennschicht umfassen.

11. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht adsorbierende Eigenschaften aufweist.

12. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht porös ist und im wesentlichen keine Poren größer 20 Å, bevorzugt keine Poren größer 15 Å und besonders bevorzugt keine Poren größer 7 Å aufweist.

13. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Poredurchmesser bei Vorrichtungen zur Abtrennung von Wasserstoff bevorzugt kleiner als 10 Å, besonders bevorzugt kleiner als 5 Å aufweist.

14. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine im wesentlichen homogene Porenverteilung aufweist.

15. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht aus einem elektrisch leitfähigem Material besteht.

16. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Polymermembran umfaßt.

17. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermembran aus Cellulose, Celluloseacetat, Cellulosenitrat, Cellulosebutyrat, Polyamid, Polyharnstoff, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polysulfone, Polyester, Polyvinylalkohol, Phosphazene, Silikone, Polypropylen, Polyamide, Polyvinylfluorid, Poly(ethylenterephthalat), Polyimid, Polycaprolactam, Copolymerisaten unterschiedlicher Polymere und dergleichen besteht.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine keramische Membran umfaßt.

19. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die keramische Membran aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, Titanoxid, Zirkonoxid, Borsilikat, porösem Glas, Perowskit, Bornitrid oder Mischungen der vorgenannten Materialien besteht.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Kohlenstoffmembran umfaßt.

21. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekenn-

zeichnet, daß die Kohlenstoffmembran aus Ruß, aktivierte Ruß, Kohlenstoffmolekularsieb, pyrolytischem Kohlenstoff, Aktivkohle, CVD-abgeschiedenem Kohlenstoff, insbesondere solcher, der auf einer Aktivkohle-Oberfläche mit einer BET-Oberfläche von mindestens 500 m<sup>2</sup>/g abgeschieden wurde, oder Kohlenstoff-Nanotubes besteht.

22. Vorrichtung nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die kohlenstoffhaltige Trennschicht eine BET-Oberfläche von mindestens 30 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt mindestens 100 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt mindestens 500 m<sup>2</sup>/g aufweist.

23. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Keramik, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, Titanoxid, Zirkinoxid, Borsilikat, porösem Glas, Bornitrid oder Mischungen der vorgenannten Materialien besteht.

24. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper aus einem elektrisch leitfähigen Material besteht.

25. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper so aufgebaut ist, daß die Abfuhr adsorbiert 25 Komponenten von der aktiven Trennschicht in den Körper mittels Diffusion, Porendiffusion, KnudsenDiffusion, Kapillarströme und/oder Oberflächenfluß adsorbiert Spezies und dergleichen erfolgt.

26. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Vorrichtungen zur Beheizung des sorptiv wirkenden Körpers und/oder der Trennschicht vorgesehen sind.

27. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper eine verzweigte, bevorzugt wurzelartige Struktur mit großer äußerer membranisierter Oberfläche und mindestens einem zentralen Abstromkanal im Inneren des Körpers aufweist.

28. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Membransystems aus Trennschicht und sorptiv wirkendem Körper zwischen 50 und 4000 m<sup>2</sup>/g und bevorzugt zwischen 250 und 1500 m<sup>2</sup>/g liegt.

29. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tetrachlorkohlenstoffbeladung der Vorrichtung Werte zwischen 20 und 90 Gew.-% erreicht.

30. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzolbeladung der Vorrichtung bei 3,2 g/m<sup>3</sup> Werte von mehr als 10 Gew.-% erreicht.

31. Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Iodzahl der Vorrichtung Werte von mehr als 75 mg/g, bevorzugt mehr als 500 mg/g erreicht.

32. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der vorgenannten Ansprüche zur Trennung von Fluidgemischen, die Sauerstoff und Stickstoff enthalten, wobei Sauerstoff im Permeat angereichert wird.

33. Verwendung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß der angereicherte Sauerstoff anschließend mittels einer Zeolith-PSA oder Perowskit-Membran-Technologie weiter aufbereitet wird.

34. Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 31, zur Trennung von Kohlenwasserstoffen und/oder organischen Substanzen in n- und iso-Isomeren oder zur Azeotropentrennung.

35. Verfahren zur Entgiftung und/oder Leistungssteigerung einer kontinuierlich betriebenen Fluid-Trennmembran, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran auf ihrer Permeatseite mit einem porösen, sorptiv wirkenden Körper kontaktiert wird, der eine BET-Oberfläche von mindestens 100 m<sup>2</sup>/g aufweist.

36. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper eine BET-Oberfläche von mehr als 300 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt mehr als 500 m<sup>2</sup>/g aufweist.

37. Verfahren nach Anspruch 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, daß der sorptiv wirkende Körper diskontinuierlich durch thermische Desorption von adsorbierter Membrangiften befreit wird.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

**FIGUR 1**

